

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-031664

(43)Date of publication of application : 06.02.2001

(51)Int.Cl.

C07D305/06
B01J 31/02
// C07B 61/00

(21)Application number : 11-201225

(71)Applicant : TOAGOSEI CO LTD

(22)Date of filing : 15.07.1999

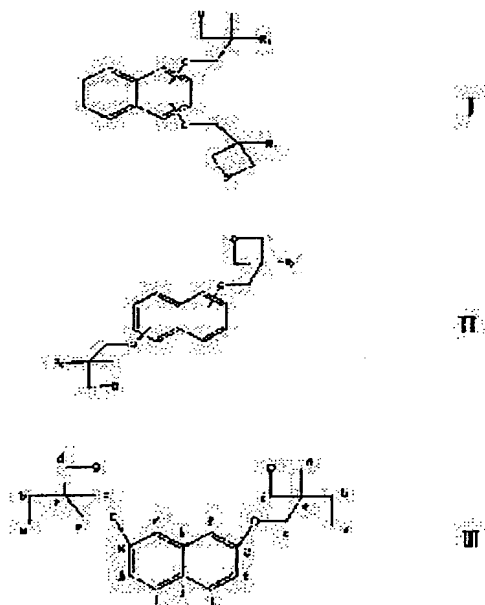
(72)Inventor : KURIYAMA AKIRA
ITO NAOKAZU
SUZUTA TETSUYA

(54) NAPHTHALENE DERIVATIVE HAVING OXETANE RING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new naphthalene derivative which has specific oxetane rings and is useful for obtaining photocurable resins or thermosetting resins capable of being extremely quickly cured with light or heat to produce the cured products having high refractive indexes, excellent cured degrees, excellent heat resistance and excellent mechanical characteristics.

SOLUTION: A compound of formula I or II (R1, R2 are each H or a 1 to 6C alkyl, for example, 2,7-bis(1-ethyl-3-oxetanylmethoxy)naphthalene of formula III. The compound of formula I or II is obtained by reacting dihydronaphthalene with a 3-alkyl-3-chloromethyloxetane or 3-chloromethyloxetane in the presence of an alkali metal hydroxide, an alkali metal hydride or an alkali metal preferably at 100 to 120° C for 4 to 12 hr. The alkali metal hydroxide or the like is preferably used in an amount of 1.6 to 2.6 moles per mole of the dihydroxynaphthalene. The further employment of a phase transfer catalyst is preferable.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.12.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-31664

(P2001-31664A)

(43) 公開日 平成13年2月6日 (2001.2.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 7 D 305/06		C 0 7 D 305/06	4 C 0 4 8
B 0 1 J 31/02		B 0 1 J 31/02	X 4 H 0 3 9
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-201225

(22) 出願日 平成11年7月15日 (1999.7.15)

(71) 出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72) 発明者 栗山 晃

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東
亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(72) 発明者 伊藤 直和

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東
亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(72) 発明者 鈴田 哲也

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東
亜合成株式会社名古屋総合研究所内

Fターム (参考) 4C048 TT02 UU05 XX02 XX04

4H039 CA61 CD10 CD20

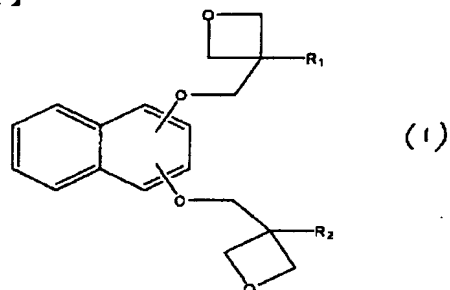
(54) 【発明の名称】 オキシタン環を有するナフタレン誘導体

(57) 【要約】

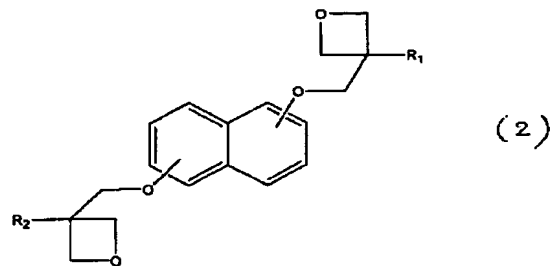
【課題】 カチオン重合が可能なオキシタン環を有する新規なナフタレン誘導体の提供。

【解決手段】 下記式 (1) または下記式 (2) で表される、オキシタン環を有するナフタレン誘導体。

【化1】

(式中、R₁ および R₂ は水素原子または炭素数が1~6個であるアルキル基を示す)

【化2】

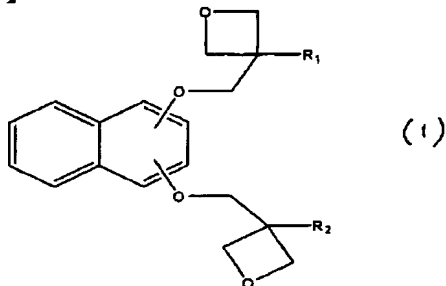
(式中、R₁ および R₂ は水素原子または炭素数が1~6個であるアルキル基を示す)

1

【特許請求の範囲】

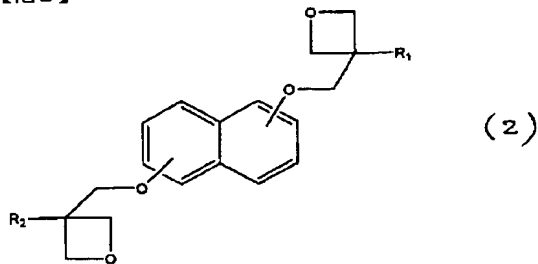
【請求項1】下記式(1)または下記式(2)で表される、オキセタン環を有するナフタレン誘導体。

【化1】



(式中、R₁ および R₂ は水素原子または炭素数が1~6個であるアルキル基を示す)

【化2】



(式中、R₁ および R₂ は水素原子または炭素数が1~6個であるアルキル基を示す)

【請求項2】水酸化アルカリ金属、アルカリ金属水素化またはアルカリ金属の存在下、ジヒドロキシナフタレンと3-アルキル-3-クロロメチルオキセタンまたは3-クロロメチルオキセタンと反応させることを特徴とする請求項1記載のオキセタン環を有するナフタレン誘導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カチオン重合が可能なオキセタン環を有する新規なナフタレン誘導体およびその製造方法に関するものである。なお、該化合物から得られる光硬化性樹脂および熱硬化性樹脂は高屈折率であり、かつ、硬化性、耐熱性および機械特性に優れるので、塗料、コーティング材、接着剤およびレンズ等に利用可能である。

【0002】

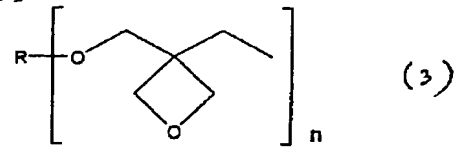
【従来の技術】オキセタン環を有する化合物(以下、オキセタン化合物という)は、光開始カチオン重合または硬化が可能なモノマーとして、近年注目を浴びている化合物であり、多くの単官能性および多官能性オキセタン化合物が報告されている。例えば、Pure Appl. Chem., A2 9(10), pp. 915(1992)及びPure Appl. Chem., A30 (2&3), pp. 189(1993)には種々のオキセタン化合物の合成法が記載されている。また、DE 1,021,858には、下記

2

式(3)で表されるオキセタン化合物が開示されている。

【0003】

【化3】

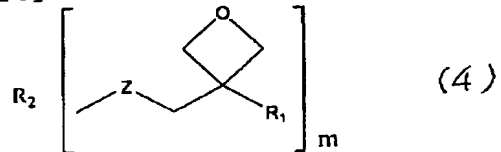


10 【0004】(式中、Rは1または2の原子価を有する芳香族残基であり、nは1または2である)

【0005】さらに、特開平6-16804号公報には、下記式(4)で表されるオキセタン化合物が開示されている。

【0006】

【化4】



20

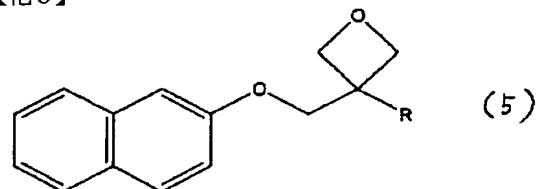
【0007】(式中、R₁は水素原子、炭素数1~6のアルキル基、フルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基、チエニル基またはフッ素原子を示し、R₂は鎖状または分岐状ポリ(アルキレンオキシ)基、キシリレン基、シロキサン結合およびエステル結合から成る群から選ばれる多価基を示し、Zは酸素原子または硫黄原子を示し、mは2、3または4である。)

30 【0008】そして、特開平8-245783号公報には、2, 2'-ビトリレンジイル骨格を有する二官能性オキセタンを始めとする数多くのオキセタン化合物類の記載がある。また、特開平7-17958号公報にはアリルクロライドとヒドロキシメチルオキセタンとの反応によるオキセタン化合物の合成法が記載されている。

【0009】一方、オキセタン環を有するナフタレン誘導体としては、Bull. Soc. Chim. Fr.;FR; 1965; 694-700に下記式(5)で表されるオキセタン化合物が開示されている。

【0010】

【化5】



【0011】(式中、Rはメチル基またはエチル基を示す)

50 【0012】しかしながら、上記誘導体は、1分子中に

オキセタン環を1個しか含まないため、熱や光での硬化性が不十分である。なお、これまでのところ、本発明における1分子中に2個のオキセタン環を有するナフタレン誘導体は知られていない。

【0013】

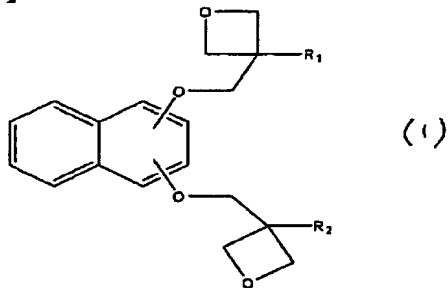
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、1分子中に2個のオキセタン環を有する新規なナフタレン誘導体およびその製造方法を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、下記式(1)または下記式(2)で表される、オキセタン環を有するナフタレン誘導体である。

【0015】

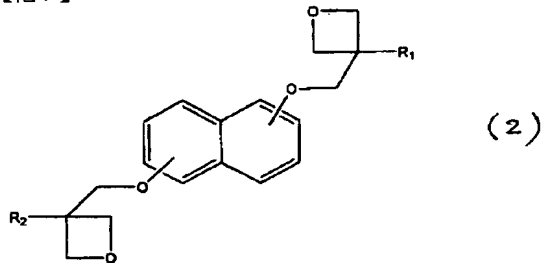
【化6】



【0016】(式中、R₁およびR₂は水素原子または炭素数が1~6個であるアルキル基を示す)

【0017】

【化7】



【0018】(式中、R₁およびR₂は水素原子または炭素数が1~6個であるアルキル基を示す)

【0019】

【発明の実施の形態】本発明におけるオキセタン環を有するナフタレン誘導体は、前記式(1)または前記式(2)で表される化合物であり、式(1)および式(2)におけるR₁およびR₂は水素原子または炭素数が1~6個であるアルキル基であり、これらの中でも原料の入手のし易さの点から、メチル基およびエチル基が好ましい。

上記オキセタン環を有するナフタレン誘導体の製造方法として、水酸化アルカリ金属、アルカリ金属水素化物またはアルカリ金属の存在下、ジヒドロキシナフタレンと3-アルキル-3-クロロメチルオキセタンまたは3-クロロメチルオキセタンとを反応させる方法が挙げられ、さらに、ジヒドロキシナフタレンを水酸化アル

カリ金属、アルカリ金属水素化物またはアルカリ金属と反応させて、アルカリ金属塩とした後、該アルカリ金属塩を3-アルキル-3-クロロメチルオキセタンまたは3-クロロメチルオキセタンと反応させることも可能である。これらの反応において必要であれば有機溶媒を用いてもよく、特に芳香族炭化水素系溶媒を用いることが好ましく、例えば、ベンゼン、トルエンおよびキシレン等が好適に用いられる。

【0020】前記ジヒドロキシナフタレンとしては、

1, 3-ジヒドロキシナフタレン、1, 4-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレンおよび2, 7-ジヒドロキシナフタレンが挙げられ、これらの中でも、入手のし易さの面から、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレンおよび2, 7-ジヒドロキシナフタレンが好ましい。

【0021】水酸化アルカリ金属としては、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム等が挙げられ、これらの水酸化アルカリ金属は粉末状態または5~60重量%水溶液状態で用いることが好ましく、40~50重量%水溶液状態で用いることが特に好ましい。また、アルカリ金属水素化物としては水素化ナトリウムおよび水素化カリウム等が挙げられ、アルカリ金属としては金属ナトリウムおよび金属カリウム等が挙げられる。上記水酸化アルカリ金属などの使用量は、ジヒドロキシナフタレン1モルに対して、1~4モルであることが好ましく、より好ましくは、1.6~2.6モルである。

【0022】上記反応における反応温度は80~150℃であることが好ましく、特に好ましくは100~120℃である。反応時間は、反応温度にもよるが、4~12時間が好適である。さらに、上記反応に水酸化アルカリ金属水溶液を用いる場合、反応速度を上げる目的で相間移動触媒を使用することが好ましい。相間移動触媒としては、公知の相間移動触媒(例えば、W. P. Weber, G. W. Gokel共著、田伏岩夫、西谷孝子共訳「相間移動触媒」、(株)化学同人発行などに記載のもの)のいずれも用いることができるが、これらの中でも、触媒としての能力の高さから、有機第4級アンモニウム塩およびホスホニウム塩が好ましい。具体例としては、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロミド、テトラ-n-ブチルアンモニウム硫酸水素塩、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、トリオクチルメチルアンモニウムクロリド、テトラ-n-ブチルホスホニウムブロミド、トリオクチルエチルホスホニウムクロリドおよびテトラフェニルホスホニウムクロリドなどが挙げられる。相間移動触媒の使用量は、ジヒドロキシナフタレンに対して重量比で0.1~30%であることが好ましく、特に好ましくは1~10%である。

【0023】反応終了後は、室温まで冷却して有機相あるいは有機固体物を取り出し、水洗および乾燥させて目

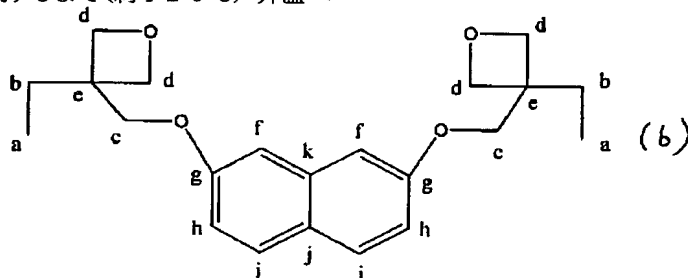
的とするオキセタン環を有するビナフタレン誘導体を得ることが出来る。得られた化合物は、 ^1H -NMRおよび ^{13}C -NMRによりその構造が確認できる。

【0024】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例1

温度計、冷却器、攪拌装置および滴下漏斗を備えた1000mlの三口丸底フラスコに、2, 7-ジヒドロキシナフタレン120.1g (0.75mol)、3-クロロメチル-3-エチルオキセタン242.3g (1.80mol) および触媒としてテトラブチルホスホニウムブロミド10.2gを入れ、80℃で加熱攪拌した。これに、48重量%の水酸化カリウム水溶液210.4g (1.80mol)を滴下漏斗から30分間かけて滴下した。滴下終了後、還流するまで(約120℃)昇温 *



【0026】 ^1H -NMR (CDCl₃ 溶媒) の測定結果: δ (ppm) J(Hz); (a) 0.96 (t J=8Hz)、(b) 1.93 (q J=8Hz)、(c) 4.19 s、(d) 4.57 (dd J=30Hz J=6Hz)、(芳香環) (h) 7.04 (d J=8Hz)、(f) 7.11 s (i) 7.67 (J=9Hz)

^{13}C -NMR (CDCl₃ 溶媒、1H照射) の測定結果: δ (ppm); (a) 8.21、(b) 26.72、(c) 70.39、(d) 78.18、(e) 43.23、(芳香環) (f) 106.18、(h) 116.34、(j) 124.54、(i) 129.19、(k) 135.79、(g) 157.67

【0027】実施例2

2, 7-ジヒドロキシナフタレンを1, 5-ジヒドロキシナフタレンに変えた以外は、実施例1と同様な方法により白色結晶の化合物を得た。GC分析より、その純度は99%であり、収率は89モル%であった。 ^1H -NMRおよび ^{13}C -NMR (1H照射) の結果より得られた化合物は下記式(7)で表される1, 5-ビス(1-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ナフタレンであると同定された。なお、図3および図4に、1, 5-ビス(1-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ナフタレンの ^1H -NMRおよび ^{13}C -NMRのチャートを示す。

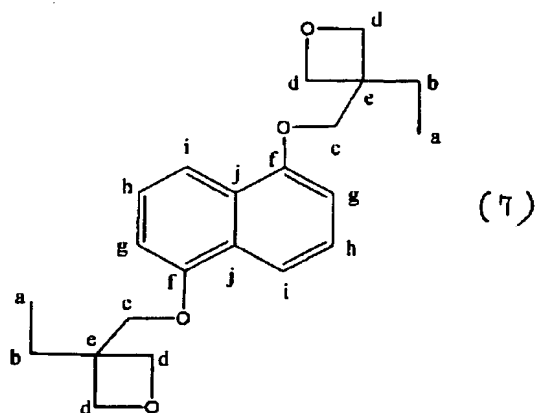
【0028】

【化9】

*し、還流下で8時間反応を続けた。反応終了後、反応混合物を室温まで冷却して、純水を500ml添加し、よく攪拌した後、析出物をろ別した。この析出物を200mlの水で3回洗浄し、続いて100mlのエタノールで3回洗浄した。次いで、減圧乾燥器で乾燥し、195gの白色結晶が得られた。GC分析の結果、得られた化合物の純度は99%であり、収率は73モル%であった。 ^1H -NMRおよび ^{13}C -NMR (1H照射) の結果より得られた化合物は下記式(6)で表される、2, 7-ビス(1-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ナフタレンであると同定された。なお、図1および図2に、2, 7-ビス(1-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ナフタレンの ^1H -NMRおよび ^{13}C -NMRのチャートを示す。

【0025】

【化8】



【0029】 ^1H -NMR (CDCl₃ 溶媒) の測定結果: δ (ppm) J(Hz); (a) 0.98 (t J=8Hz)、(b) 1.98 (q J=8Hz)、(c) 4.24 s、(d) 4.62 (dd J=39Hz J=6Hz)、(芳香環) (g) 6.90 (d J=8Hz)、(h) 7.38 (t J=8Hz) (i) 7.86 (J=8Hz)

^{13}C -NMR (CDCl₃ 溶媒、1H照射) の測定結果: δ (ppm); (a) 8.29、(b) 26.11、(c) 70.40、(d) 78.26、(e) 43.40、(芳香環) (g) 105.45、(i) 114.47、(h) 125.25、(j) 126.69、(f) 154.46

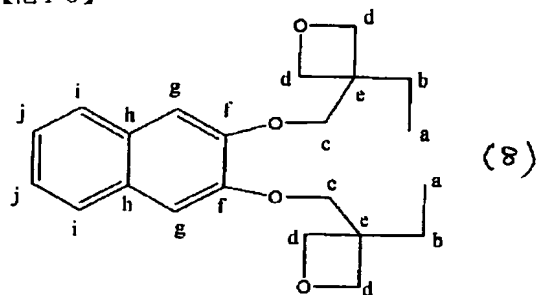
【0030】実施例3

2, 7-ジヒドロキシナフタレンを2, 3-ジヒドロキ

シナフタレンに変えた以外は、実施例1と同様な反応操作を行い、得られた反応液は、液状であったため、水500ml加え有機相を分液漏斗で分離した。その後、分液漏斗に有機相と水200mlを入れ、良く振り分離した。この操作を3回繰り返し、次いで、減圧乾燥器で乾燥し、茶褐色の固体が得られた。得られた化合物は、GC分析より、その純度は99%であり、収率は77モル%であった。 $^1\text{H-NMR}$ および $^{13}\text{C-NMR}$ (1H照射)の結果より得られた化合物は下記式(8)で表される2, 3-ビス(1-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ナフタレンであると同定された。なお、図5および図6に、2, 3-ビス(1-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ナフタレンの $^1\text{H-NMR}$ および $^{13}\text{C-NMR}$ のチャートを示す。

【0031】

【化10】



【0032】 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 溶媒)の測定結果： δ (ppm) J(Hz)；(a) 0.95 (t J=8Hz)、(b) 1.93 (q J=8Hz)、(c) 4.21s、(d) 4.54 (dd J=33Hz J=6Hz)、(芳香環)(h) 7.18 s、(j) 7.32~7.35 (i) 7.66~7.69 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 溶媒、1H照射)の測定結果：

δ (ppm)；(a) 8.23、(b) 26.93、(c) 70.24、(d) 78.23、(e) 43.38、(芳香環) (g) 108.42、(i) 124.29、(j) 126.25、(h) 129.33、(f) 149.37

【0033】

【発明の効果】本発明のオキセタン環を有するナフタレン誘導体は、1分子中に2個のオキセタン環を含有しているため、光または熱による硬化速度が極めて早く、また、これらの化合物から得られる光硬化性樹脂および熱硬化性樹脂は高屈折率であり、かつ、硬化性、耐熱性および機械特性に優れるため、塗料、コーティング材、接着剤およびレンズ等に利用される。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた2, 7-ビス(1-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ナフタレンの $^1\text{H-NMR}$ チャートを示す。

【図2】実施例1で得られた2, 7-ビス(1-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ナフタレンの $^{13}\text{C-NMR}$ チャートを示す。

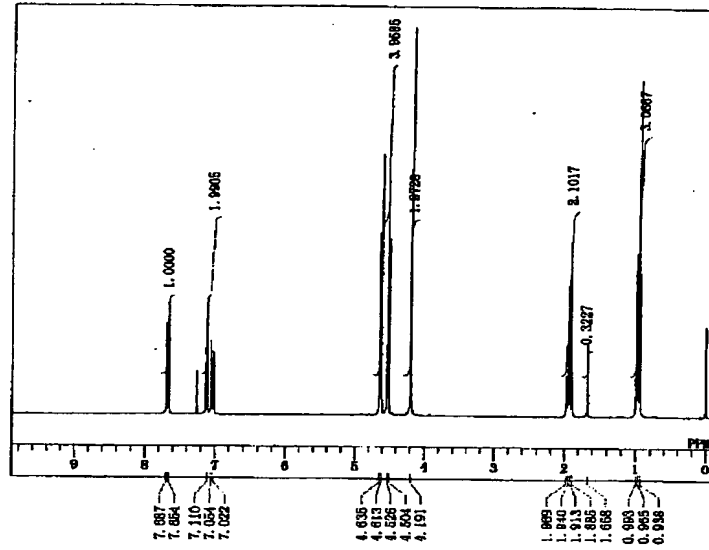
【図3】実施例2で得られた1, 5-ビス(1-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ナフタレンの $^1\text{H-NMR}$ チャートを示す。

【図4】実施例2で得られた1, 5-ビス(1-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ナフタレンの $^{13}\text{C-NMR}$ チャートを示す。

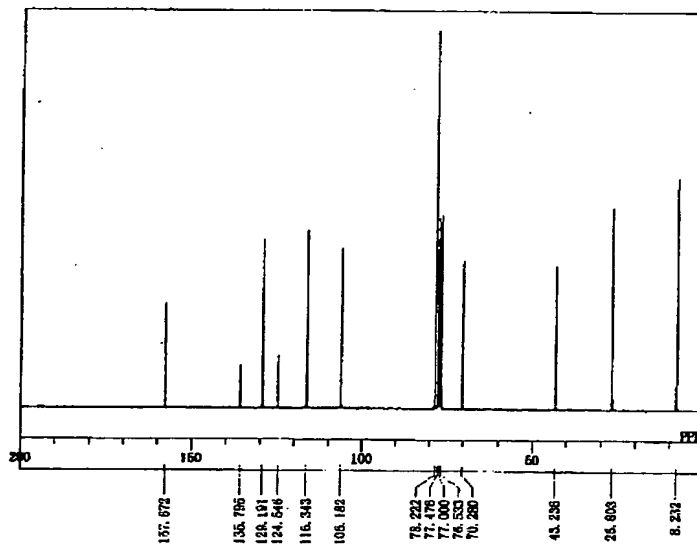
【図5】実施例3で得られた2, 3-ビス(1-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ナフタレンの $^1\text{H-NMR}$ チャートを示す。

【図6】実施例3で得られた2, 3-ビス(1-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ナフタレンの $^{13}\text{C-NMR}$ チャートを示す。

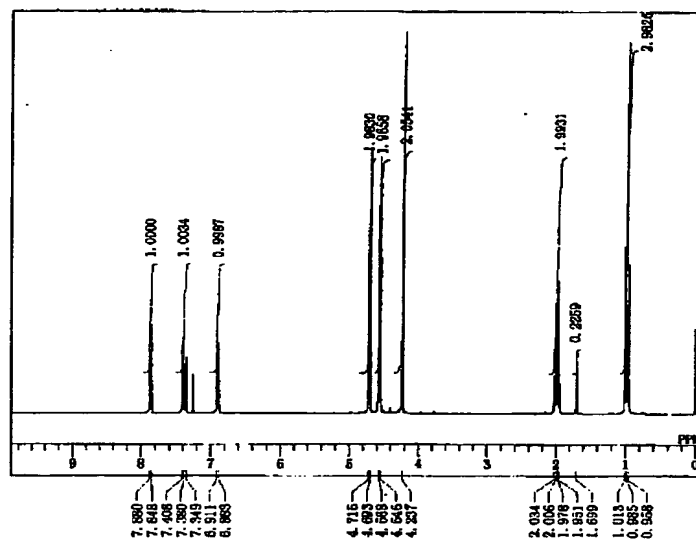
【図1】



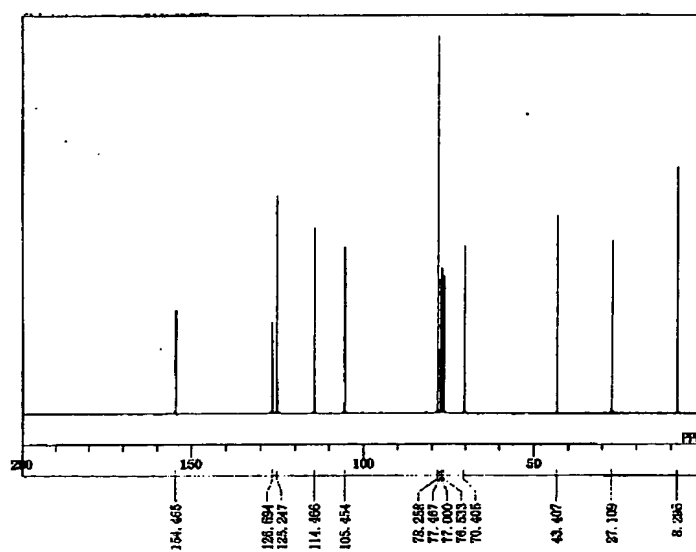
【図2】



【図3】



【図4】



1H NMR spectrum of 1,2-dichloroethane in CDCl₃. The spectrum shows several peaks with chemical shifts labeled in ppm. Aromatic region (7.1-7.6 ppm): 7.636, 7.637, 7.638, 7.645, 7.646, 7.357, 7.346, 7.334, 7.334, 7.322, 7.249, 7.183. Aromatic region (4.1-4.6 ppm): 4.631, 4.659, 4.438, 4.418, 4.418, 4.218. Solvent region (2.0-2.3 ppm): 2.075, 1.941, 1.915, 1.882, 2.078, 2.051, 2.025. Other peaks: 1.000, 1.019, 1.000, 2.080, 1.780, 2.280. A ruler at the bottom shows chemical shift from 0 to 9 ppm.

13C NMR spectrum of compound 1. The x-axis represents chemical shift in ppm, ranging from 200 to 0. The spectrum shows several sharp peaks. Key peaks are labeled with their chemical shift values: 149.37, 128.315, 128.215, 124.263, 108.428, 78.231, 77.467, 77.269, 76.593, 71.241, 43.380, 26.928, and 6.212. A solvent triplet is visible around 77 ppm.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.